



EP 04/11940

REC'D 16 NOV 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 53 759.7

Anmeldetag: 17. November 2003

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphoranen und den korrespondierenden Phosphaten

IPC: C 07 F 9/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Verfahren zur Herstellung von
Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphoranen
und den korrespondierenden Phosphaten**

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphoranen und den korrespondierenden Phosphaten

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen.

- Ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren zur Synthese von
- 10 Perfluoralkylphosphoranen basiert auf der elektrochemischen Simons Fluorierung (ECF) von Alkylphosphinen (N. Ignatyev, P. Satori, *J. of Fluorine Chem.*, 103 (2000) 57-61; WO 00/21969) und eignet sich aufgrund der hohen Ausbeuten insbesondere für die Synthese von Tris(perfluoralkyl)difluor-phosphoranen. Bei der elektrochemischen Fluorierung von Dialkylphosphinen
- 15 mit kurzen Alkylketten (mit weniger als C₄) ist die Ausbeute der korrespondierenden perfluorierten Phosphorane deutlich geringer.

- Die Tris(perfluoralkyl)difluor-phosphorane können als Ausgangsmaterialien für die Synthese von verschiedenen Phosphaten (WO 98/15562, DE 196 41 138,
- 20 EP 1 127 888) sowie einer neuen Tris(perfluoralkyl)trifluor-phosphorsäure (DE 101 30 940) genutzt werden. Diese Säure kann nicht nur für die Synthese verschiedener Salze genutzt werden, sondern kann auch in die korrespondierende Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäure hydrolysiert werden (DE 102 169 97). Bis(perfluoralkyl)-phosphin- und Perfluoralkyl-
- 25 phosphonsäure sowie deren Salze können auch durch Hydrolyse von Tris(perfluoralkyl)difluor-phosphoranen erhalten werden (DE 102 169 95).

- Ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)fluor-phosphorane ist ferner eine Mehrstufenreaktion
- 30 basierend auf der Reaktion zwischen Phosphor und Perfluoralkylhalogeniden,

die sehr teuer sind (T. Mahmood, J.M. Shreeve, Inorg. Chem., 25 (1986) 3128). Diese Umsetzung benötigt häufig hohe Drücke und Temperaturen.

- 5 Trifluormethylphosphoran wird bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ mit PF_5 oder PCl_5 gebildet (R. Eujen, R. Haiges, Z. Naturforsch., 53b (1998) 1455). Bevorzugt wird bei dieser Reaktion jedoch Tris(trifluormethyl)-phosphoran gebildet, während CF_3PF_4 und $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ in der Reaktionsmischung nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion ist die Verwendung des instabilen donor-freien $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$, das in mehreren
- 10 Schritten aus dem teuren CF_3I hergestellt werden muss.

- Mono- und Bis(pentafluorphenyl)fluor-phosphorane können in einer Mehrstufenreaktion hergestellt werden, bei der der erste Schritt eine Umsetzung von Pentafluorphenylmagnesiumbromid mit PCl_3 (M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, Z. Naturforsch., 21b (1966) 920; D.D. Magnelly, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuistion, Inorg. Chem., 5 (1966) 457; R.M.K. Deng, K.B. Dillon, W.S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 551) oder mit PBr_3 ist (A.H. Cowley, R.P. Pinnell, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4533; R. Ali, K.B. Dillon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 2593). Die erhaltene Mischung
- 20 von Mono- und Bis(pentafluorphenyl)chlor- bzw. -bromphosphin mittels fraktionierter Destillation aufgetrennt werden und durch Reaktion mit Cl_2 (oder zuerst mit SbF_3 und dann mit Cl_2) und anschließende Umsetzung AsF_3 oder SbF_3 werden die entsprechenden Fluorphosphorane gebildet (M. Fild, R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A) 1969, 840).

25

- Des Weiteren werden im Stand der Technik einige Synthesen von Mono- und Bis(pentafluorethyl)fluorphosphaten beschrieben, die aber alle auf sehr teuren Ausgangsmaterialien beruhen und daher wirtschaftlich nicht durchführbar sind (zum Beispiel N.V. Pavlenko, L.M. Ygupolskii, Zh. Org. Khim (russ.) 59 (1989) 528; S.S. Chan, C.J. Willis, Can. J. Chem. 46 (1968)
- 30

1237; J. Jander, D. Börner, U. Engelhardt, Liebigs Ann. Chem., 726 (1969) 19).

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen anzugeben, das insbesondere gute Ausbeuten aufweist sowie einfacher und kostengünstiger ist als die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass Bis(perfluoralkyl)-phosphin- und Perfluoralkyl-phosphonsäure und deren Salze oder Derivate durch
15 einfache Umsetzung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF) die korrespondierenden Perfluoralkyl-phosphate in guten Ausbeuten bilden. Die Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphate können dann nachfolgend durch die Behandlung mit starken elektrophilen Reagenzien oder starken Lewis-Säuren in die korrespondierenden Phosphorane überführt werden.

20

Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, bei denen der Phosphor neben der einen oder den zwei Perfluoralkylgruppen fünf bzw. vier Fluoratome trägt. Es handelt sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphaten
25 daher um Mono(perfluoralkyl)pentafluor- und Bis(perfluoralkyl) tetrafluor-phosphate. Die korrespondierenden erfindungsgemäß hergestellten Phosphorane enthalten dementsprechend vier bzw. drei Fluoratome, die direkt mit dem Phosphoratom verbunden sind. Perfluoralkylgruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder

30

Cyclogruppen, die perfluoriert sind und die keine, eine, zwei oder drei Doppelbindungen enthalten.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)-phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen umfasst somit zumindest die Umsetzung von einer Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäure oder einer (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder einem korrespondierenden Derivat dieser Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.
- 10 Die Herstellung der Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren und der (Perfluoralkyl)phosphonsäuren sowie der korrespondierenden Derivate dieser Säuren kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch Hydrolyse von Tris(perfluoralkyl)-phosphinoxiden, Tris-, Bis- oder Mono(perfluoralkyl)-
- 15 phosphoranen, Tris-, Bis- oder Mono(perfluoralkyl)-phosphorsäuren oder Anhydriden oder Halogenanhydriden von Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren und (Perfluoralkyl)phosphonsäuren (vgl. zum Beispiel DE 102 169 97 und DE 102 169 95) oder durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Alkoholen bzw. Alkoholaten oder Aminen hergestellt. Die Ester von
- 20 Perfluoralkylphosphonsäuren mit Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette können beispielsweise durch Umsetzung von Perfluorolefinen mit Trialkylphosphiten hergestellt werden (Knunjanz et al., Dokl. Akad. Nauk. SSR, 129 (1959) 576-577). Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.
- 25 Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren und/oder zwei oder mehr (Perfluoralkyl)phosphonsäuren und/oder zwei oder mehr korrespondierenden Derivaten dieser Säuren verwendet werden. Vorzugsweise wird in dem
- 30 erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nur eine Bis(perfluoralkyl)-

phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser Säuren umgesetzt.

5 Die erfindungsgemäß verwendeten Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren oder deren korrespondierende Derivate besitzen zwei Perfluoralkylgruppen, die gleich oder verschieden sind. Bevorzugt werden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren oder deren korrespondierende Derivate mit jeweils gleichen Perfluoralkylgruppen verwendet.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser Säuren eingesetzt, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten und geradkettig oder verzweigt sind. Besonders bevorzugt sind
15 Edukte, deren Perfluoralkylgruppen 1 bis 12 C-Atome besitzen.

In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Edukte Säuren oder deren Derivate eingesetzt, bei deren Perfluoralkylgruppen 1 bis 4 Fluoratome durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

20

Als bevorzugtes Derivat der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Salz mit einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metall-Kation eingesetzt. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Metallkationen sind ausgewählt aus
25 der Gruppe Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} und Al^{3+} .

Alternativ wird als bevorzugtes Derivat der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure für das erfindungsgemäße Verfahren ein Salz mit einem ein- oder zweiwertigen organischen Kation eingesetzt.

30 Besonders bevorzugt sind organische Kationen, die mindestens ein

Stickstoffatom enthalten und/oder die cyclisch sind. Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten organischen Kationen sind ausgewählt aus der Gruppe Tetraalkylammonium, Tetraalkylphosphonium, Triarylalkylphosphonium, Pyrrolidinium, Pyridinium, Imidazolium, Pyperazinium und Hexamethylen-diammonium.

Des Weiteren wird für das erfindungsgemäße Verfahren als Derivat der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure ein Salz mit einem Polykation eingesetzt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist dieses Polykation ein Polyammonium-Kation.

Als weiteres bevorzugtes Derivat sind für das erfindungsgemäße Verfahren die Ester der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure der geeignete Edukte.

Als Reaktionsmedium eignet sich für das erfindungsgemäße Verfahren ein übliches, dem Fachmann bekanntes polares Lösungsmittel. Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren auch ohne Lösungsmittel durchgeführt. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als polares Lösungsmittel besonders bevorzugt Dichlormethan, Diethylether, Diethylcarbonat, Dioxan oder eine Mischung davon verwendet.

Die Temperatur, bei der die Umsetzung erfindungsgemäß bevorzugt durchgeführt wird, liegt zwischen -20°C und 100°C . Besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 0°C bis Raumtemperatur durchgeführt.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine 4 bis 100-fache Menge von Fluorwasserstoff bezogen auf die molare Menge der Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure

oder des korrespondierenden Derivates dieser Säuren verwendet. Besonders bevorzugt ist eine 5- bis 25-fache molare Menge an Fluorwasserstoff.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach der Umsetzung mit Fluorwasserstoff entstandene Mono- oder Bis(perfluoralkyl)phosphat mit einem starken elektrophilen Reagenz oder einer starken Lewissäure umgesetzt.

- 10 Die Auswahl eines geeigneten elektrophilen Reagenz oder einer Lewissäure bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Insbesondere bevorzugt wird elektrophiles Reagenz oder als Lewissäure erfindungsgemäß $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, SO_2Cl_2 , SbF_5 , AlCl_3 , VF_5 , SbCl_5 , NbF_5 , AsF_5 , BiF_5 , AlF_3 , TaF_5 oder eine Mischung davon eingesetzt.

- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich vorteilhafterweise um einen einstufigen Prozess, der kostengünstig und einfach durchzuführen ist. Darüber hinaus kann auf die Verwendung teurerer Reagenzien verzichtet werden; so kann beispielsweise HF anstelle von SF_4 und AlCl_3 statt $\text{Cl}_2 + \text{SbF}_3$ eingesetzt werden.

20

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

- 25 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

30

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20° C an einem Bruker Avance 300 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf $^1\text{H}/\text{BB}$ mit Deuterium Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 300,13 MHz, ^{19}F : 282,41 MHz und ^{31}P : 121,49 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiel 1

10

5.364 g (17.4 mmol) Lithium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat in 15 cm³ trockenem Diethylether werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 8.0 g (400 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Die etherische Phase wird abgetrennt und dreimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen. Die etherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit ^1H und ^{19}F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von Tetrafluorbis(pentafluorethyl)-phosphorsäure als Komplex mit Diethylether bestätigen.

20

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) :
-72.13 dm ($^1J_{\text{P,F}} = 925$ Hz; PF_4); -82.80 quinm ($^4J_{\text{F,F}} = 7.5$ Hz; $^3J_{\text{P,F}} = 2.4$ Hz; 2CF_3); -119.06 d,quin,m ($^2J_{\text{P,F}} = 104$ Hz; $^3J_{\text{F,F}} = 9.2$ Hz; 2CF_2).
 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN): -149.15
quin,quin,m; $^1J_{\text{P,F}} = 925$ Hz; $^2J_{\text{P,F}} = 104$ Hz; $^3J_{\text{P,F}} = 2.3$ Hz.

Beispiel 2

30

1.329 g (4.3 mmol) Lithium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat in 10.5 cm³ trockenem Diethylcarbonat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 2.0 g (100 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei 0° C gerührt und dann wird das Lösungsmittel im Vakuum von 1.3 Pa bei 70° C in einem Ölbad entfernt. Der Rest wird mit ¹H und ¹⁹F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von Tetrafluorbis(pentafluorethyl)phosphorsäure als Komplex mit Diethylcarbonat bestätigen.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -72.44 d,m (¹J_{P,F} = 925 Hz; PF₄); -82.93 quin,m (⁴J_{F,F} = 7.2 Hz; 2CF₃); -119.11 d,quin,m (²J_{P,F} = 104 Hz; ³J_{F,F} = 9.2 Hz; 2CF₂).
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ in D₂O; Lösungsmittel: CD₃CN): -147.58 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 925 Hz; ²J_{P,F} = 104 Hz.

Beispiel 3

3.779 g (11.11 mmol) Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat in 20 cm³ trockenem Dioxan werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 5.0 g (249.9 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei 0° C gerührt und dann wird das Lösungsmittel im Vakuum von 1.3 Pa bei 50° C in einem Ölbad entfernt. Der Rest, 4.146 g eines weißen festen Materials, wird mit ¹⁹F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von Kalium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat bestätigt. Die Ausbeute an K[(C₂F₅)₂PF₄] ist 97.2 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -71.70 d,m (¹J_{P,F} = 917 Hz; PF₄); -82.35 quinm (⁴J_{F,F} = 7.3 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz; 2CF₃); -119.28 d,quin,m (²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{F,F} = 9.1 Hz; ³J_{F,F} = 1,2 Hz; 2CF₂).

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN): -150.40
quin,quin,m; $^1J_{\text{P,F}} = 917 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 101 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 2.4 \text{ Hz}$.

5 Beispiel 4

- 1.048 g (2.43 mmol) Tetraethylammonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 2.5 g (124.9 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 0°C gerührt und
- 10 dann in 20 cm^3 Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm^3 Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 1.028 g eines weißen festen Materials werden erhalten. ^1H und ^{19}F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von Tetraethylammonium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat. Die Ausbeute an
- 15 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]$ ist 89.0 % (Schmelzpunkt $201\text{-}202^\circ \text{C}$).

- ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : -71.62 dm (PF_4); -82.30 quin,d,t (2CF_3); -119.06 d,quin,q (2CF_2); $^1J_{\text{P,F}} = 916 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 101 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 2.4 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{F,F}} = 9.2 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{F,F}} = 1.1 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 7.4 \text{ Hz}$.
- 20 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 1.21 t,m (4CH_3); 3.16 q (4CH_2); $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$.
- ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -150.48 quin,quin,m; $^1J_{\text{P,F}} = 916 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 101 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 2.2 \text{ Hz}$.

25

Beispiel 5

- 4.116 g (9.97 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 5.0 g
- 30 (250 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15

- Minuten bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 4.208 g eines weißen festen Materials werden erhalten. ¹H, ³¹P und ¹⁹F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat. Die Ausbeute ist 92.0 % (Schmelzpunkt 60° C).

- ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -71.40 d,m (¹J_{P,F} = 914 Hz; PF₄); -82.18 quin,d,t (⁴J_{F,F} = 7.4 Hz, ³J_{P,F} = 2.4 Hz, ³J_{F,F} = 1 Hz; 2CF₃); -118.80 d,quin,q (²J_{P,F} = 101 Hz, ³J_{F,F} = 9.1 Hz; 2CF₂).
- ¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.47 t (³J_{H,H} = 7.3 Hz; CH₃); 3.82 s (CH₃); 4.17 q (CH₂); 7.32 d,d (³J_{H,H} = 2.3 Hz; ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz 1H); 7.37 d,d (1H); 8.38 brs (1H).
- ³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄ in D₂O ; Lösungsmittel: CD₃CN) : -150.36 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 914 Hz, ²J_{P,F} = 101 Hz.

Beispiel 6

- 7.079 g (13.29 mmol) Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 10.0 g (500 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 7.324 g eines weißen festen Materials werden erhalten. ¹H, ³¹P und ¹⁹F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von Tributylethylphosphonium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat. Die Ausbeute ist 95.0 % (Schmelzpunkt 76° C).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : -
71.40 d,m ($^1J_{\text{P,H}} = 914 \text{ Hz}$; PF_4); -82.18 quin,d,t ($^4J_{\text{F,F}} = 7.2 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 2.4 \text{ Hz}$;
 $^3J_{\text{F,F}} = 1 \text{ Hz}$; 2CF_3); -118.80 d,quin,q ($^2J_{\text{P,F}} = 101 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{F,F}} = 8.9 \text{ Hz}$; 2CF_2).
 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 0.96 t (3CH_3); 1.19 d,t
5 ($^3J_{\text{H,P}} = 18.2 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$; CH_3); 1.39-1.59 m (12H); 1.92-2.16 m (8H).
 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 34.77 m;
-150.36 quin,quin,m; $^1J_{\text{P,F}} = 914\text{Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 101 \text{ Hz}$.

10 Beispiel 7

0.699 g (1.53 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-
bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-phosphat und 0.290 g (2.17 mmol)
Aluminiumtrichlorid werden in einem Teflonkolben bei Raumtemperatur und
15 unter trockener Stickstoffatmosphäre miteinander vermischt. Die Mischung
wird zähflüssig und ein leichter Anstieg der Temperatur wird beobachtet.
Nach zweistündigem Rühren wird der Kolben evakuiert (0.1 mbar) und das
flüchtige Produkt wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage
gesammelt. 0.439 g Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphoran werden erhalten.

20 Die Ausbeute ist 88 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) :
-49.85 d,m ($^1J_{\text{P,F}} = 1143 \text{ Hz}$; PF_4); -81.09 brs (2CF_3); -116.78 d,m ($^2J_{\text{P,F}} = 127$
Hz; 2CF_2).

25 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -39.05
q,quin,m $^1J_{\text{P,F}} = 1143 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 127 \text{ Hz}$.

Beispiel 8

- 0.883 g (1.53 mmol) Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-
5 phosphat und 0.290 g (2.10 mmol) Aluminiumtrichlorid werden in einem
Teflonkolben bei Raumtemperatur und unter trockener Stickstoffatmosphäre
miteinander vermischt. Die Mischung wird zähflüssig und ein leichter Anstieg
der Temperatur wird beobachtet; nach 30 Minuten wird die Mischung fest. Der
Kolben wird evakuiert (0.1 mbar) und erhitzt, bis die Mischung schmilzt (ca.
10 50° C) und das flüchtige Produkt wird in einer mit flüssigem Stickstoff
gekühlten Vorlage gesammelt. 0.305 g Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphoran
werden erhalten. Die Ausbeute ist 61 %.

- ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) :
15 -49.85 d,m ($^1J_{\text{P,F}} = 1143 \text{ Hz}$; PF_4); -81.09 brs (2CF_3); -116.78 d,m ($^2J_{\text{P,F}} = 127$
Hz; 2CF_2).
 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -39.05
q,quin,m $^1J_{\text{P,F}} = 1143 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{P,F}} = 127 \text{ Hz}$.

20

Beispiel 9

- 1.35 g (6.228 mmol) Antimonpentafluorid werden in einem Teflonkolben
vorgelegt und 2.40 g (4.164 mmol) Tributylethylphosphonium-
25 bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-phosphat (hergestellt wie in Beispiel 6
beschrieben) werden unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem
Magnetrührer zugegeben. Die Mischung wird flüssig und für 30 Minuten auf
100° C erhitzt. Das flüchtige Produkte wird in einer Teflonfalle, die mit
Trockeneis-Ethanol-Mischung gekühlt wird, kondensiert. Nach dem Erwärmen
30 der Kühlfalle auf Raumtemperatur werden 1.31 g des flüssigen

Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphorans erhalten. Die Ausbeute an $(C_2F_5)_2PF_3$ ist 96.5 % bezogen auf das Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)-tetrafluoro-phosphat. Die NMR-Daten stimmen mit denen die für die Verbindung in Beispiel 8 erhalten wurde, überein.

5

Der Rückstand des Reaktionskolbens ist eine viskose Flüssigkeit – Tributylethylphosphonium-hexafluoroantimonat als Komplex mit überschüssigem SbF_5 (saure ionische Flüssigkeit): $[(C_4H_9)_3(C_2H_5)P]^+ SbF_6^-$ 0.50 SbF_5 .

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen umfassend zumindest die
5 Umsetzung von einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder einer (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder einem korrespondierenden Derivat oder Salz dieser Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass eine
10 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder ein korrespondierendes Derivat eingesetzt wird, bei dem die zwei Perfluoralkylgruppen gleich oder verschieden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass eine
15 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser Säuren eingesetzt wird, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, enthalten und geradkettig oder verzweigt sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet, dass eine Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat eingesetzt wird, bei dem 1 bis 4 F-Atome der Perfluoralkylgruppen durch H-Atome ersetzt sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure das Salz mit einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
30 dadurch gekennzeichnet, dass das ein-, zwei- oder

dreiwertige Metallkation ausgewählt ist aus der Gruppe Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} und Al^{3+} .

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure
das Salz mit einem ein- oder zweiwertigen organischen Kation
eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass das ein- oder zweiwertige
organische Kation ausgewählt ist aus der Gruppe Tetraalkylammonium,
Tetraalkylphosphonium, Triarylalkylphosphonium, Pyrrolidinium,
Pyridinium, Imidazolium, Pyperazinium und Hexamethyldiammonium.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure
ein Ester der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der
(Perfluoralkyl)phosphonsäure eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder der (Perfluoralkyl)phosphonsäure
das Salz mit einem Polykation eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polykation ausgewählt ist
aus der Gruppe der Polyammonium-Kationen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem
polaren Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass als polares Lösungsmittel

Dichlormethan, Diethylether, Diethylcarbonat, Dioxan oder eine Mischung davon verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer
Temperatur von -20°C bis 100°C , vorzugsweise bei einer Temperatur
von 0°C bis Raumtemperatur, durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit der 4 bis
100-fachen molaren Menge von Fluorwasserstoff durchgeführt wird.

16. Verfahren zur Herstellung von Phosphoranen nach einem der
Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umsetzung mit
Fluorwasserstoff das entstandene Mono- oder Bis(perfluoralkyl)phosphat
mit einem starken elektrophilen Reagenz oder einer starken Lewissäure
umgesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass mit einem elektrophilen
Reagenz oder einer Lewissäure ausgewählt aus der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$,
 SO_2Cl_2 , SbF_5 , AlCl_3 , VF_5 , SbCl_5 , NbF_5 , AsF_5 , BiF_5 , AlF_3 und TaF_5
umgesetzt wird.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphaten und deren korrespondierenden

5 Phosphoranen umfassend zumindest die Umsetzung von einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder einer (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder einem korrespondierenden Derivat dieser Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.

10

15

20

25

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.